

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-171928

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 5/08		9040-4G		
C 0 8 K 7/18	K C L	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-343581	(71)出願人	000162489 協和化学工業株式会社 香川県高松市屋島西町305番地
(22)出願日	平成 4 年(1992)12月 1 日	(72)発明者	穴吹 仁 香川県高松市川部町1389
		(72)発明者	真鍋 等 香川県木田郡三木町大字下高岡1834- 1
		(74)代理人	弁理士 小林 正明

(54)【発明の名称】 高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、流動性が高く作業性に優れるとともに、十分な熱伝導性改良に必要な樹脂への高充填を可能ならしめる 2 次粒子径と嵩密度を有し、かつ高耐水和性の酸化マグネシウムを従来の方法よりもより低温焼成で製造する方法を提供する。

【構成】 工程 (A) および (B) からなる高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法、(A) 平均 1 次粒子径および平均 2 次粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の高分散性水酸化マグネシウムを約 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成する工程、(B) 該焼成物を平均 2 次粒子径約 $20 \mu\text{m}$ 以下に粉碎分級する工程。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 工程(A)および(B)からなる高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法、(A)平均1次粒子径および平均2次粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ の高分散性水酸化マグネシウムを約 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成する工程、(B) 該焼成物を平均2次粒子径約 $20\mu\text{m}$ 以下に粉碎分級する工程。

【請求項2】 請求項1記載の酸化マグネシウムを、シランカップリング剤、アルコールおよび水の混合液と接触後、 $80\sim 90^\circ\text{C}$ で乾燥して、酸化マグネシウムの表面にシラン層を形成することからなる高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法に関する。さらに詳しくは、高融点(約 2800°C)、高電気絶縁性、低誘電体損失、高透光性、高熱伝導性、無毒性、塩基性等の酸化マグネシウム本来の物性に、高耐水和性、高流動性を付加し、樹脂の熱伝導性改良剤、耐熱材料、電気絶縁材料、シーズヒータ充填剤、光学材料、研磨材等に有用な酸化マグネシウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化マグネシウムは軽焼成酸化マグネシウム(約 $600\sim 900^\circ\text{C}$)と死焼成酸化マグネシウム(約 $1100\sim 1500^\circ\text{C}$)とに分類される。前者は酸化マグネシウムの酸およびハロゲンとの中和に対する優れた化学的活性を利用するものであり、その代表的な用途としては例えばクロロブレン、ハイバロン等のハロゲン化ゴムの受酸剤がある。後者は酸化マグネシウムの優れた物理的性質、即ち高融点(約 2800°C)、高温における高電気絶縁性、広い波長域に亘る透光性、高熱伝導性等を利用した耐熱容器、耐熱部品、断熱材、IC基板、レンズ、ナトリウムランプ容器、シーズヒーター、樹脂等の充填材、研磨材等に用いられる。しかし酸化マグネシウムは水または水蒸気により徐々に侵されて水酸化マグネシウムに変化(水和)し、上記した種々の優れた物理的性質が失われるという問題点があり、その利用範囲を狭めている。

【0003】この問題点を改良するため、特開昭第61-85474号公報は、 1600°C 以上溶融温度(2800°C)未満で焼成する方法を提案している。また特開昭第61-36119号公報は、水溶性マグネシウム塩を含む水溶液に、マグネシウム1当量に対し $1\sim 3.5$ 当量のアンモニアを水酸化マグネシウムの種の存在下に反応させ、平均2次粒子径 $5\sim 500\mu\text{m}$ の見掛け球形の凝集体からなる水酸化マグネシウムを合成し、これを $1200\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する方法を提案している。特開昭第62-288114号公報および特開昭第63

45117号公報は、酸化マグネシウム微粉末を有機シリケート化合物で表面処理後熱処理して酸化マグネシウムの粒子表面にシリカの被膜を形成させる方法を提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし 1600°C 以上酸化マグネシウムの溶融温度未満で焼成する方法では、焼成温度の割には酸化マグネシウムの結晶成長が悪く、しかも焼成により大きな塊となり、強度の粉碎を必要とするため、せっかく成長した酸化マグネシウムの単結晶が破壊され、結晶表面に種々の格子欠陥を生ずる。このため、満足できる耐水和性を示さず、同時に外形が不定形となり、流動性も悪く、樹脂への高充填を困難ならしめるという問題がある。

【0005】水溶性マグネシウム塩水溶液と所定量のアンモニアとを水酸化マグネシウムの種の存在下に反応させ、ついで $1200\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する方法により得られた酸化マグネシウムは、流動性と樹脂への充填性は、粉末品に比して改良されている。なお、粉末品とは、機械的粉碎で得られる平均粒子径約 $10\sim 20\mu\text{m}$ 以下の外形が不定形である粗い粒子(球形でない)である。しかし焼成前の水酸化マグネシウムが比較的大きな結晶であり、しかも鱗片状外形をしているため、焼結性は粉末水酸化マグネシウムの場合よりも改良されてはいるが満足できるものではなく、また高温焼成を必要とする。また凝集体内部だけでなく凝集体同志が結合するため、強度の粉碎を必要とし、このためほぼ球形の元の2次凝集体も同時に破壊されるとともに、結晶表面の欠陥部分が増加し、その結果耐水和性が不十分であるという問題を有している。

【0006】酸化マグネシウム微粉末を有機シラン化合物で表面処理して酸化マグネシウムの粒子表面にシラン化合物の被膜を形成させる方法は、酸化マグネシウムの表面をシラン化合物で被膜するので、単位面積当たりの耐水和性は酸化マグネシウムそれ自体よりも改良された酸化マグネシウムを提供する。しかし、表面積が大きいため耐水和性が不十分であり、また表面積が約 $5\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ と大きいことに起因して多くの有機シランが必要となるので、経済的でないことは勿論、酸化マグネシウムの優れた熱伝導性を低下させるという問題点を有している。

【0007】本発明は、上記従来の技術が有していた課題を解決し、流動性が高く作業性に優れるとともに、十分な熱伝導性改良に必要な樹脂への高充填を可能ならしめる2次粒子径と高密度を有し、かつ高耐水和性の酸化マグネシウムを従来の方法よりもより低温焼成で製造する方法を提供する。さらには上記高耐水和性酸化マグネシウムを有機シラン処理することにより、一層優れた耐水和性を有すると共に、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコーンゴム等への高充填

が可能であり、また酸化マグネシウムと樹脂との親和性が増し、樹脂本来の機械的強度、電気的性質を低下させずに十分なねつ伝導性を付与できる酸化マグネシウムの製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 平均1次粒子径および平均2次粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ の高分散性水酸化マグネシウムを約 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成する工程、(B)

該焼成物を平均2次粒子径約 $20\mu\text{m}$ 以下に粉砕分級する工程とからなる高耐水和性、高流動性酸化マグネシウムの製造方法を提供する。さらに本発明は、上記の製造方法で得られた酸化マグネシウムを、シランカップリング剤、アルコールおよび水の混合液と接触処理後、 $80\sim 90^\circ\text{C}$ で乾燥して、酸化マグネシウムの表面に有機シラン層を形成させることからなるさらに優れた高耐水和性酸化マグネシウムの製造方法を提供する。この酸化マグネシウムは高流動性、高充填性を有する。

【0009】本発明は、高分散性水酸化マグネシウムを所定の温度で焼成し、ついで該焼成物の結晶を実質的に破壊しないように所定粒径に粉砕分級することにより、高流動性、高充填性、高耐水和性を有する酸化マグネシウムが得られることを見だし完成されたものである。

【0010】上記(A)工程で使用される高分散性水酸化マグネシウムの合成は、水溶性マグネシウム塩1当量に対しアルカリ性物質0.95当量以下特に好ましくは $0.5\sim 0.90$ 当量を、 40°C 以下特に好ましくは 30°C 以下で混合して反応させ、その後反応物を反応母液とともに約 $5\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下に約 $0.5\sim$ 数時間加熱させて行う。得られる水酸化マグネシウムは、平均2次粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、板状結晶の直径約 $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ 、厚さ $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ である高分散性の単結晶である。上記水酸化マグネシウムの合成条件を適宜選択することにより、特に好ましい水酸化マグネシウムとして平均2次粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積 $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、板状結晶の直径および厚さがそれぞれ $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 、 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ である高分散性の単結晶を得ることもできる。

【0011】上記(A)工程で用いる水溶性マグネシウム塩としては、例えば塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等の水溶性のマグネシウム塩を例示できる。アルカリ性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、アンモニア等を例示できる。アルカリ性物質の当量比と温度がそれぞれ 0.95 当量、 40°C を超えると目的物質である高分散性の水酸化マグネシウムは得られず、凝集性の強い、従って2次粒子径の大きな水酸化マグネシウムとなり、本発明の利点の1つである低温焼結性の酸化マグネシウムを得ることができない。

【0012】本発明の(A)工程である水酸化マグネシウムの焼成工程は、約 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 好ましくは約 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ で約 $0.5\sim$ 数時間、大気、酸素、窒素等の雰囲気中でロータリーキルン、トンネル炉、マッフル炉等の焼成装置を用いて行う。焼成温度が上記範囲よりも低いと耐水和性が不十分となり、また上記範囲よりも高いと硬くなり過ぎて強度の粉砕が必要となり、結晶の外形が損なわれて流動性が悪化し、耐水和性もそれ以下の温度の焼成物に比して殆ど向上しない。

【0013】本発明の(B)工程である焼成物の粉砕分級工程では、ボールミル、らいかい機等により、約数10分～数時間粉砕処理し、つぎに気流分級機、スクリーン分級機等により平均2次粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下の分級品を得る。(B)工程では(A)工程で得られた焼成物の結晶を実質的に破壊しない程度の時間粉砕を進める。該焼成物は焼成温度を適宜選択することにより、上記した粉砕手段を特に採用するまでもなく、例えば篩別機を通すだけで単結晶の大きさまで砕くこともできる柔らかいものを得ることもできる。本発明の(A)～(B)工程を経た、すなわち高分散性の水酸化マグネシウムを、低温焼成を経て粉砕することにより得られた酸化マグネシウムは、平均2次粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下に分級される。

【0014】本発明の(A)工程を経た酸化マグネシウムは、粉砕が容易であり、高水準の耐水和性を示す。またこの酸化マグネシウムは、ほぼ球形に近い粒子で、2次平均粒子径が約 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $1.0\sim 20\mu\text{m}$ とすることもでき、嵩密度は約 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるので、樹脂に対して十分な熱伝導性を付与するに必要な量を充填することができ、セラミック成形時の作業性にも優れている。焼成粉砕物内部の個々の単結晶の粒子径は約 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0015】この酸化マグネシウムにさらに高水準の耐水和性を付与するには、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコールと、シランカップリング剤および少量の水とからなる混合液を接触させ、ついで $80\sim 90^\circ\text{C}$ で乾燥するとよい。使用するシランカップリング剤は、 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ の構造式で示され、 R' としてはアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基およびメタクリロキシ基等が例示され、ORとしては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が例示される。

【0016】得られた酸化マグネシウムは、本発明の(B)工程で得られた粉砕焼成物の表面に露出した酸化マグネシウムの結晶表面を有機シラン層により被覆するため、耐水和性はより一層向上する。また、シランカップリング剤で処理していない酸化マグネシウムに比して樹脂との親和性が増すため、樹脂への高充填ができ、機械的強度、電気的特性が向上する。シランカップリング剤による表面被覆量は、酸化マグネシウムに対し、約 $0.1\sim 3$ 重量%、好ましくは約 $0.2\sim 2.0$ 重量%で

ある。本発明によればアルコキシシランにより表面被覆される焼成粉砕物個々の単結晶のBET比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるから、酸化マグネシウム粉末をシラン被覆する従来の技術と比較してより少量のシランカップリング剤で高い耐水和性を達成できるとともに、必要なシランカップリング量を低減できるため、熱伝導性等の酸化マグネシウム本来の優れた物理的特徴を殆ど損なうことがない。アルコールに共存させる少量の水は、シランカップリング剤の酸化マグネシウム表面との反応性を高める点で有用である。

【0017】以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。以下の実施例において、休止角（安息角）は小西製作所製FK型安息角測定器を用いて測定した。

実施例1

1.5モル／リットルの塩化マグネシウムと0.5モル／リットルの塩化カルシウムを含有するイオン苦汁20リットルを容量50リットルのステンレス製円筒形攪拌機付き反応槽に入れ、ジャケットで約25℃に調節した。約25℃、40モル／リットルの水酸化ナトリウム7.4リットル（塩化マグネシウムに対し0.8当量に相当する）を、攪拌しながら約5分間で全量加え、さらに約5分間攪拌した。その後攪拌しながら90℃まで升温

10

20

※

表1

焼成温度 ℃	結晶 粒子径 μm	BET 比表面積 m^2/g	見掛け 比重 g/cc
1150	0.5～1.0	2.0	0.43
1250	1.0～1.5	1.5	0.77
1300	1.0～5.0	1.3	0.91

【0020】

30

表1（続）

焼成温度 ℃	耐水和性 重量%	休止角	MgO含量 重量%
1150	9.21	44°	99.4
1250	6.83	44°	99.5
1300	5.36	44°	99.8

注：

- 1）結晶粒子径：電子顕微鏡により測定
- 2）見掛け比重：JIS-K6224により測定
- 3）耐水和性：試料の2.5倍（重量比）の水と混合後、105℃で2.5時間乾燥した後の重量増加%を測定
- 4）休止角：角度が小さい程流動性が高いことを示す。酸化マグネシウム粉末は約59°である。

【0021】実施例2

※

表2

焼成温度 ℃	耐水和性 重量%	SiO ₂ 含量 重量%	MgO含量 重量%
1150	1.45	0.26	99.0
1250	1.19	0.28	99.1

＊し、その温度で約2時間保持した。続いて減圧ろ過法により脱水水洗した。

【0018】得られた水酸化マグネシウムはBET比表面積 $7.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、マイクロトラック法で測定した平均2次粒子径 $0.70\mu\text{m}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 99.6重量%、 CaO 0.02重量%であった。該水酸化マグネシウムを走査型電子顕微鏡で観察すると、水酸化マグネシウムの外形は六角板状で、結晶は長さ $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ 、厚さ $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ （図1、倍率1000倍、図2、倍率10,000倍）であった。この水酸化マグネシウムを、カンタル炉で1150℃、1250℃および1300℃でそれぞれ2時間焼成した。1150℃および1250℃の焼成物は、手で碎ける程度の柔らかさであった。焼成物をボールミルにより0.5～1時間粉砕処理した後、気流分級機で粗粒を除いた。マイクロトラック法により測定した平均2次粒子径約 $2\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $16\mu\text{m}$ であり、走査型電子顕微鏡で観察するとほぼ粒状の酸化マグネシウムであった（図3、倍率1000倍）。1150℃、1250℃および1300℃焼成物の物性を表1に示す。

【0019】

※実施例1で得られた酸化マグネシウム100kgを三井三池化工機(株)製ヘンシェルミキサーに投入し、攪拌下には、ビニルトリエトキシシラン1.0kg、エチルアルコール2.5リットル、および水0.28リットルの混合液を徐々に噴霧添加し、5分間充分に攪拌した後、熱風乾燥機により90℃で2時間乾燥した。得られたシラン処理酸化マグネシウムの物性を表2に示す。

【0022】

1300 0.61 0.27 99.2

【0023】比較例1

BET比表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム粉末を、カンタル炉により 1400°C で2時間焼成後、ボールミルで約6時間粉碎した。この物の耐水和性は28重量%、休止角は 59° であった。この酸化マグネシウムを実施例2と同じ条件でシラン処理した後の耐水和性は15.2重量%であった。

【0024】

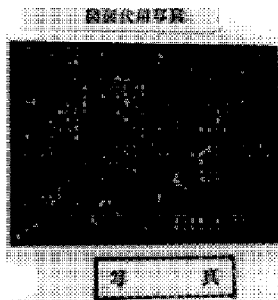
【発明の効果】本発明によれば、高耐水和性の酸化マグネシウムが得られる酸化マグネシウムの製造方法が提供される。さらに本発明によれば、高流動性の酸化マグネシウムが得られる酸化マグネシウムの製造方法が提供される。本発明によれば、樹脂に熱伝導性を付与するに十*

*分な量を高充填できる酸化マグネシウムの製造方法が提供される。本発明によればさらに、ほぼ球形に近く、2次粒子径が約 $0.5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、嵩密度が約 0.5 g/cm^3 以上である酸化マグネシウムの製造方法が提供される。

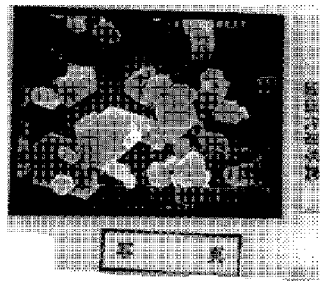
【図面の簡単な説明】

図1は実施例1で得られた水酸化マグネシウム造粒物の1000倍走査型電子顕微鏡写真（結晶の構造）、図2は同じく10,000倍の走査型電子顕微鏡写真（結晶の構造）、図3は実施例1で得られた酸化マグネシウムの1,000倍走査型電子顕微鏡写真（結晶の構造）を示す。

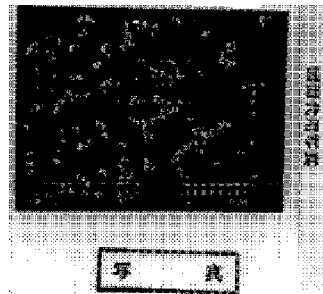
【図1】



【図2】



【図3】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the manufacturing method of high hydration resistance and high mobility magnesium oxide. In more detail A high-melting point (about 2800 **), high electric insulation, a low dielectric loss, High hydration resistance and high mobility are added to the original physical properties of magnesium oxide, such as high translucency, high heat conductivity, avirulence, and basicity, and it is related with the thermally conductive improving agent of resin, heat-resistant materials, an electrical insulation material, a sheath-heater bulking agent, an optical material, an abradant, etc. at the manufacturing method of useful magnesium oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art]Magnesium oxide is classified into light-burned calcination magnesium oxide (about 600-900 **) and dead-burning calcination magnesium oxide (about 1100-1500 **). The former uses the outstanding chemical activity over neutralization of acid of magnesium oxide, and halogen, and there is an acid-accepting agent of halogenation rubbers, such as chloroprene and Hypalon, as the typical use. The physical property the latter excelled [physical property] in magnesium oxide, i.e., a high-melting point (about 2800 **), It is used for fillers, such as the heat-resistant container, the heat-resistant parts, the thermal insulation, the IC substrate, the lens, sodium lamp container and sheath heater using hot high electric insulation, the translucency covering a large wavelength band, high heat conductivity, etc., and resin, an abradant, etc. However, magnesium oxide has the problem that the outstanding physical property of the versatility which was gradually invaded by water or the steam, changed to magnesium hydroxide (hydration), and was described above is lost, and is narrowing the use area.

[0003]In order to improve this problem, the Provisional-Publication-No. No. 85474 [61 to]

gazette has proposed the method of calcinating with less than not less than 1600 ** melting temperature (2800 **). In the solution as for which the Provisional-Publication-No. No. 36119 [61 to] gazette contains water-soluble magnesium salt. 1-3.5-Eq ammonia was made to react under existence of the kind of magnesium hydroxide to 1 Eq of magnesium, the magnesium hydroxide which consists of spherical floc with a secondary [an average of] particle diameter of 5-500 micrometers seemingly was compounded, and the method of calcinating this at 1200-2000 ** is proposed. The Provisional-Publication-No. No. 288114 [62 to] gazette and the Provisional-Publication-No. No. 45117 [63 to] gazette have proposed the method of carrying out surface treatment stress relief heat treatment of the magnesium oxide impalpable powder with an organic silicate compound, and making the tunic of silica forming in the particle surface of magnesium oxide.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the method of calcinating with less than the melting temperature of not less than 1600 ** magnesium oxide. Since the crystal growth of magnesium oxide is bad considering calcination temperature, it moreover becomes a big lump by calcination and strong grinding is needed, the single crystal of magnesium oxide grown-up with much trouble is destroyed, and various lattice defects are produced in a crystal surface. For this reason, satisfying hydration resistance is not shown, but an outside turns into an infinite form simultaneously, and there is a problem of mobility being also bad, and closing the high restoration to resin is difficult.

[0005]As for the magnesium oxide obtained by the method of making water-soluble magnesium salt solution and ammonia of the specified quantity react under existence of the kind of magnesium hydroxide, and subsequently calcinating at 1200-2000 **, mobility and the restoration nature to resin are improved as compared with the powder article. Powder articles are coarse particles (it is not a globular form) whose outsides with a mean particle diameter of about 10-20 micrometers or less obtained by a mechanically ground are infinite forms. However, magnesium hydroxide before calcination is a comparatively big crystal, and since the scale-like outside is moreover carried out, although the degree of sintering is improved rather than the case of powder magnesium hydroxide, it cannot be satisfied, and needs high temperature firing. In order that not only the inside of floc but a floc comrade may join together, while needing strong grinding and also destroying the almost spherical original secondary floc simultaneously for this reason, the defective part of a crystal surface increases and, as a result, it has the problem that hydration resistance is insufficient.

[0006]The method of carrying out the surface treatment of the magnesium oxide impalpable powder with an organic silane compound, and making the tunic of a silane compound forming in the particle surface of magnesium oxide, Since the tunic of the surface of magnesium oxide is carried out with a silane compound, the hydration resistance per unit area provides the

magnesium oxide improved rather than magnesium oxide itself. However, since surface area is large, hydration resistance is insufficient, and since surface area originates in about 5-20- m^2/g and a large thing and many organic Silang is needed, it has the problem of reducing the thermal conductivity which was excellent in magnesium oxide as well as not being economical.

[0007]While this invention solves the technical problem which the above-mentioned conventional art had and mobility is highly excellent in workability, The method of having the secondary particle diameter and bulk density which close the high restoration to resin required for sufficient thermally conductive improvement if possible, and manufacturing magnesium oxide of high hydration resistance by nearby low temperature baking from the conventional method is provided. Have the hydration resistance further outstanding by furthermore carrying out organic silanizing of the above-mentioned quantity hydration resistance magnesium oxide, and. The manufacturing method of the magnesium oxide in which the compatibility of magnesium oxide and resin can give sufficient **** conductivity without reducing increase, the original mechanical strength of resin, and electric nature so that the high restoration to an epoxy resin, polyester resin, polyolefin resin, silicone rubber, etc. is possible is provided.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention is (A). Primary [an average of] particle diameter and secondary [an average of] particle diameter 2 micrometers or less, A process and (B) in which a BET specific surface area calcinates high dispersibility magnesium hydroxide of 1-20- m^2/g at about 1100-1600 ** A manufacturing method of high hydration resistance which consists of a process of carrying out grinding classification of this fired material at secondary [an average of] particle diameter of about 20 micrometers or less, and high mobility magnesium oxide is provided. Furthermore, this invention dries magnesium oxide obtained with the above-mentioned manufacturing method at 80-90 ** after mixed liquor of a silane coupling agent, alcohol, and water, and contact treatment, A manufacturing method of high hydration resistance magnesium oxide which was excellent furthermore it consisted of making the organic Silang layer form on the surface of magnesium oxide is provided. This magnesium oxide has high mobility and high restoration nature.

[0009]By calcinating high dispersibility magnesium hydroxide at a predetermined temperature, and subsequently, carrying out grinding classification of the crystal of this fired material at a specified particle size so that it may not destroy substantially, this invention finds out that magnesium oxide which has high mobility, high restoration nature, and high hydration resistance is obtained, and is completed.

[0010]Composition of high dispersibility magnesium hydroxide used at the above-mentioned (A) process, To 1 Eq of water-soluble magnesium salt, preferably [0.95 Eq or less of alkaline substances] especially 0.5-0.90 Eq, 40 ** or less, especially, it is made to mix and react below

30 ** preferably, and with reaction mother liquor, under application of pressure of about five to 30 kg/cm², the retroversion Japan Society of Applied Physics is made to heat for about 0.5 to several hours, and is performed. Magnesium hydroxide obtained is a single crystal of high dispersibility which are secondary [an average of] particle diameter of 2 micrometers or less, BET specific surface area 1-20 m²/g, about 0.3-2.0 micrometers in diameter of a plate crystal, and 0.1-0.5 micrometer in thickness. By choosing a synthetic condition of the above-mentioned magnesium hydroxide suitably, as desirable magnesium hydroxide, especially Secondary [an average of] particle diameter of 1.0 micrometer or less, A diameter and thickness of BET specific surface area 5-10 m²/g and a plate crystal can also obtain a single crystal of high dispersibility which are 0.5-1.0 micrometer and 0.2-0.4 micrometer, respectively.

[0011] As water-soluble magnesium salt used at the above-mentioned (A) process, water-soluble magnesium salt of a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium acetate, etc. can be illustrated, for example. As an alkaline substance, sodium hydroxide, calcium hydroxide, a potassium hydrate, ammonia, etc. can be illustrated. Magnesium hydroxide of high dispersibility which is quality of an object when equivalent ratio and temperature of an alkaline substance exceed 0.95 Eq and 40 **, respectively is not obtained, Strongly [cohesiveness] therefore, it becomes magnesium hydroxide with big secondary particle diameter, and magnesium oxide of low-temperature-sintering nature which is one of the advantages of this invention cannot be obtained.

[0012] About 1100-1600 ** of baking processes of magnesium hydroxide which is the (A) process of this invention are preferably performed for about 0.5 - several hours using baking apparatus, such as a rotary kiln, a continuous furnace, and a muffle furnace, in atmosphere of the atmosphere, oxygen, nitrogen, etc. at about 1100-1300 **. If calcination temperature is lower than a mentioned range, hydration resistance will become insufficient, and when higher than a mentioned range, it becomes hard too much and strong grinding is needed, an outside of a crystal is spoiled, mobility gets worse, and hydration resistance hardly improves as compared with fired material of temperature not more than it, either.

[0013] In a grinding classification process of fired material which is the (B) process of this invention, grinding treatment is carried out with a ball mill, a stone milling machine, etc. for several divisor 10-minute - hours, and then a classified product not more than average 2 order particle diameter 20 micrometer is obtained with an air current classifier, a screen classifier, etc. (B) Advance at a process time grinding of a grade which does not destroy substantially a crystal of fired material obtained at the (A) process. By choosing calcination temperature suitably, this fired material can also obtain a soft thing which can also be broken to a size of a single crystal only by not adopting the above-mentioned grinding means in particular, for example, letting a machine according to screen pass. Magnesium oxide obtained by having

passed through (A) - (B) process of this invention, namely, grinding magnesium hydroxide of high dispersibility through low temperature baking is classified in secondary [an average of] particle diameter of 20 micrometers or less.

[0014]Magnesium oxide which passed through the (A) process of this invention is easy to grind, and shows high level hydration resistance. This magnesium oxide is the particles almost near a globular form, and about 0.5-20 micrometers of secondary mean particle diameter can also set it to about 1.0-20 micrometers preferably, and since bulk density is more than about 0.5 g/cm^3 , It can be filled up with a complement for giving sufficient thermal conductivity to resin, and excels also in workability at the time of ceramic forming. Particle diameter of each single crystal inside a calcination grinding thing is about 0.5-10 micrometers, and a BET specific surface area is below $2\text{-m}^2/\text{g}$.

[0015]In order to give still higher level hydration resistance to this magnesium oxide, it is good to contact mixed liquor which consists of alcohol, such as methyl alcohol and ethyl alcohol, and a silane coupling agent and a small amount of water, and to dry at 80-90 °C subsequently. A silane coupling agent to be used is shown by structural formula of R'Si(OR)_3 , an amino group, a sulfhydryl group, a vinyl group, an epoxy group, a meta-KURIROKISHI group, etc. are illustrated as R', and alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy basis, are illustrated as OR.

[0016]In order that obtained magnesium oxide may cover with the organic Silang layer a crystal surface of magnesium oxide exposed to the surface of grinding fired material obtained at the (B) process of this invention, hydration resistance improves further. Since compatibility with resin increases as compared with magnesium oxide which is not processed by a silane coupling agent, high restoration to resin can be performed and a mechanical strength and an electrical property improve. The amount of surface coating by a silane coupling agent is about 0.2 to 2.0 % of the weight preferably about 0.1 to 3% of the weight to magnesium oxide. Since a BET specific surface area of a single crystal of calcination grinding thing each in which surface coating is carried out by alkoxysilane is below $2\text{-m}^2/\text{g}$ according to this invention, Since the required amount of silane coupling can be reduced while being able to attain high hydration resistance in a little amount of silane coupling agents as compared with a Prior art which carries out Silang covering of the magnesium oxide powders, an outstanding physical feature of magnesium oxide original [, such as thermal conductivity,] is hardly spoiled. A small amount of water which makes alcohol live together is useful at a point which improves reactivity on the surface of magnesium oxide of a silane coupling agent.

[0017]An example explains this invention still in detail below. In the following examples, an angle of repose (angle of repose) was measured using a Konishi factory FK type angle-of-repose measuring instrument.

20 l. of ion bittern containing a magnesium chloride of 11.5 mol/l. of examples and a 0.5 mol/l. calcium chloride was put into a reaction vessel with the product cylindrical shape agitator made from stainless steel with a capacity of 50 l., and it adjusted at about 25 °C in a jacket. 7.4 l. (it is equivalent to 0.8 Eq to a magnesium chloride) of sodium hydroxide (about 25 °C and 40 mol/l.) was agitated for whole-quantity ***** about 5 more minutes in about 5 minutes, agitating. Temperature up was carried out to 90 °C, agitating after that, and it held at the temperature for about 2 hours. Then, drying rinsing was carried out by a filtration-under-reduced-pressure method.

[0018] Obtained magnesium hydroxide was BET specific surface area $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$, secondary [an average of] particle diameter of 0.70 micrometer measured by the micro track method, 99.6 % of the weight of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and 0.02 % of the weight of $\text{CaO}(\text{s})$. When this magnesium hydroxide was observed with a scanning electron microscope, an outside of magnesium hydroxide was hexagon-head tabular, and crystals were 0.3-2.0 micrometers in length, and 0.1-0.3 micrometer (one 10,000 times the magnification [one 1000 times the magnification / drawing 1 and / of this, drawing 2] of this) in thickness. This magnesium hydroxide was calcinated at 1150 °C, 1250 °C, and 1300 °C at the Cantal furnace for 2 hours, respectively. Fired material (1150 °C and 1250 °C) was softness of a grade which breaks by hand. After carrying out grinding treatment of the fired material with a ball mill for 0.5 to 1 hour, coarse grain was removed with an air current classifier. It was secondary [an average of] particle diameter of about 2 micrometers and a diameter of grain of maximum size of 16 micrometers which were measured by the micro track method, and when observed with a scanning electron microscope, it was almost granular magnesium oxide (one 1000 times the magnification [drawing 3,] of this). The physical properties of 1150 °C, 1250 °C, and 1300 °C fired material are shown in Table 1.

[0019]

Table 1 Crystal BET It sees. Calcination temperature Particle diameter Specific surface area Specific gravity $\frac{\text{mm}^2}{\text{gg/cc}}$

Calcination temperature	Particle diameter	Specific surface area	Specific gravity
1150	0.5-1.0	2.0	0.43
1250	1.0-1.5	1.5	0.77
1300	1.0-5.0	1.3	0.91

[0020]

Table 1 (**)

calcination temperature	Hydration resistance	Angle of repose	MgO content	weight % weight
1150	9.21	44"	99.4	1250
1250	6.83	44"	99.5	1300
1300	5.36	44"	99.8	

notes: -- 1 crystalline-particle-diameter: -- with an electron microscope.measurement 2 apparent-relative-density: -- JIS-K6224 -- measurement 3 hydration resistance: -- it is shown that mobility is so high that a measurement 4 angle-of-repose:angle is small in weight increment % after 2.5 times (weight ratio) as much mixing with water as a sample and after drying at 105 °C for 2.5 hours. Magnesium oxide powders are about 59 degrees.

[0021] 100 kg of magnesium oxide obtained in example 2 Example 1 is fed into a Henschel mixer made from Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine, After carrying out spraying addition gradually and fully agitating 1.0 kg of vinyltriethoxysilane, 2.5 l. of ethyl alcohol, and mixed liquor of 0.28 l. of water for 5 minutes under churning, it dried at 90 °C with hot air drying equipment for 2 hours. The physical properties of obtained silanizing magnesium oxide are shown in Table 2.

[0022]

Table 2 Calcination temperature Hydration resistance SiO₂ content MgO content weight %

weight % weight % 1150 1.45 0.26 99.0 1250 1.19 0.28 99.1 1300 0.61 0.27 99.2 [0023] The Cantal furnace ground with comparative example 1 BET-specific-surface-area 40 m²/g and a secondary [an average of] particle diameter of 4.8 micrometers magnesium hydroxide powder after 2-hour calcination at 1400 °C at a ball mill for about 6 hours. The hydration resistance of this thing was 28 % of the weight, and an angle of repose was 59 degrees. Hydration resistance after carrying out silanizing of this magnesium oxide on the same conditions as Example 2 was 15.2 % of the weight.

[0024]

[Effect of the Invention] According to this invention, the manufacturing method of the magnesium oxide in which magnesium oxide of high hydration resistance is obtained is provided. Furthermore, according to this invention, the manufacturing method of the magnesium oxide in which magnesium oxide of high mobility is obtained is provided. According to this invention, the manufacturing method of the magnesium oxide which can be high-filled up with sufficient quantity to give thermal conductivity to resin is provided. According to this invention, it is further almost close to a globular form, and the manufacturing method of the magnesium oxide whose secondary particle diameter is about 0.5-20 micrometers and whose bulk density is more than about 0.5 g/cm³ is provided.

[Translation done.]